Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeits-Beeinflussungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

eingereicht

und mit Genehmigung derselben veröffentlicht

von

Robert Riedel

aus Breslau.

Sonnabend, den 12. August 1905, vormittags 11½ Uhr

in der Aula Leopoldina

Vortragsthema:

Zwei technisch wichtige Probleme der Elektrochemie.

1. Direkte Darstellung elektrischer Energie aus Kohle
2. Darstellung von Salpetersäure aus Luft

und

Promotion.

ACAD. LUGDUNAT. BIBL.

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1905.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät de
Kgl. Universität Breslau.

Referent: Prof. **Dr. Gadamer.**

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0127

Die vorliegende Arbeit wurde vom S.S. 1903—S.S. 1904 in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Univ. Breslau ausgeführt.

Dem Direktor des Instituts

Herrn Geh. Regierungsrat
Prof. Dr. A. Ladenburg

spreche ich für sein mir stets bewiesenes Wohlwollen meinen wärmsten Dank aus.

Auch des Herrn

Prof. Dr. C. Hintze

gedenke ich an dieser Stelle mit ganz besonderer Freude und danke ihm herzlichst für sein stetes Interesse und die während meiner Studienzeit von ihm empfangene Anregung und Förderung.

Ganz besonders fühle ich mich verpflichtet

Herrn Prof. Dr. Abegg

für die freundliche Unterstützung bei dieser Arbeit und für jegliche Förderung, die ich nicht allein auf wissenschaftlichem Gebiete von ihm empfangen habe, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhalt.

Seite

Einleitung 9

I. Zusammenfassung der bisherigen 10

1. experimentellen Ergebnisse 10

a) Gase 11

b) Flüssigkeiten und feste Körper 12

2. theoretischen Erörterungen 16

II. Eigene Versuche. 22

1. Experimenteller Teil 22

2. Theoretischer Teil 37

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse 41

Litteraturangaben 42

I. Einleitung.

Nach Nernst ist der Lösungsvorgang, nämlich die Auflösung eines festen Stoffes in einem Lösungsmittel, als ein Analogon der Sublimation aufzufassen. Nernst bezeichnet die Expansionskraft, welche die Moleküle eines festen Körpers in den leeren Raum oder in eine Lösung treibt, als Dampfstension resp. Lösungstension (P). Diese Kraft verliert ihre Wirkung in dem Augenblicke, wo sie der Gegenkraft (p) gleich geworden ist, welche die verdampften Moleküle im Gasraum resp. die gelösten Moleküle in der Lösung ausüben. Dieser Parallelismus zeigt sich nun auch in der Gültigkeit des Dalton'schen Gesetzes für beide Vorgänge. Denn[1]) „ebensowenig wie die Sublimationsspannung bei Gegenwart fremder indifferenter Gase sich ändert, wird die Löslichkeit eines festen Stoffes durch Zusatz eines zweiten (in nicht zu grosser Menge) beeinflusst, wofern der hinzugefügte fremde Stoff nicht chemisch auf jenen einwirkt."

Dieses Gesetz hat sich, soweit es sich um die Einwirkung eines schwachen Elektrolyten oder Nichtelektrolyten handelt, innerhalb gewisser Grenzen bestätigen lassen. In dem Falle, wo starke Elektrolyte auf Nichtelektrolyte, oder starke Elektrolyte auf einander wirkten, zeigten sich erhebliche Abweichungen. Zur Kenntnis dieser Tatsache ist man nur ganz allmählich durch eine Reihe von Arbeiten gelangt, und noch mehrt sich das Material über „Löslichkeitsbeeinflussungen", um der Ursache für dieselben auf den Grund zu gehen.

[1]) Litteraturangaben sämtlich am Schluss der Arbeit.

I.

1 a. Der erste Forscher, welcher zielbewusste, ausführliche Untersuchungen in dieser Richtung unternahm, war Setschenow (2). Er studierte den Einfluss, den Salzlösungen auf den Absorptionskoëffizienten von CO_2 ausüben. Die Ergebnisse seiner Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Bei gleicher Base ist die Reihenfolge der Säuren nach steigender Absorptionsfähigkeit geordnet:

Sulfate, Chloride, Nitrate.

2. Bei gleicher Säure ist die Reihenfolge der Basen nach steigender Absorptionsfähigkeit geordnet:

Na, K, NH_4.

3. Bei Lösungen desselben Salzes in verschiedenen Flüssigkeiten erhält man Absorptionskoëffizienten, die sich verhalten wie diejenigen der angewandten Lösungsmittel.

4. Lösungen aequivalenter Mengen chemisch ähnlicher Salze mit gleicher Säure absorbieren gleichviel CO_2.

No. 4 liess vermuten, dass die Anzahl der pro Volumeinheit anfgelösten Moleküle bei der Erniedrigung des Absorptionskoëffizienten eine Rolle spiele. Jahn fand nun, dass zwar nicht $\frac{\alpha - \alpha_1}{M}$, wie man erwarten konnte, wohl aber $\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}} = \text{Konst.}$ zu setzen sei.

α = Absorptionskoëffizient des Gases in reinem Wasser,
α_1 = Absorptionskoëffizient des Gases in der Lösung,
M = Molzahl pro Volumeinheit.

Diese Formel, deren theoretische Ableitung sich nicht erbringen liess, fand eine befriedigende Bestätigung in den Arbeiten von Gordon (3), der N_2O, und von Steiner (4), der H_2 untersuchte. Eine chemische Einwirkung, wie sie bei CO_2 mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, darf hier als ausgeschlossen gelten.

Die Tatsache, dass Steiner bei Zuckerlösungen eine von Salzlösungen völlig verschiedene Absorption fand, gab den Fingerzeig, in Zukunft den Einfluss von Nichtelektrolyten einerseits und von Elektrolyten andererseits auf die Löslichkeit von indifferenten Gasen zu studieren. Zu diesem Zweck untersuchte Roth (5) die Einwirkung von Harnstoff, Glycerin, Phosphorsäure, Oxalsäure und Natriumchlorid auf N_2O. Harnstoff zeigte bis 2,0 Normal keine merkliche Beeinflussung; Oxalsäure änderte die Absorption nur wenig, dagegen Glycerin schon bedeutend, am meisten Phosphorsäure und Natriumchlorid. Es stellte sich also heraus, dass die Elektrolyte eine Löslichkeitsänderung des Gases hervorrufen, am stärksten NaCl; für sie gilt $\frac{\alpha - \alpha_1}{M^{2/3}} = \text{Konstant.}$ Für die Nichtelektrolyte zeigt das Dalton'sche Gesetz Gültigkeit. Ist die molekulare Sättigungskonzentration eines Gases in rein wässriger Lösung $= C_1$ und C_2 die in der verdünnten Lösung einer indifferenten Substanz, so ist $C_1 = C_2$ bei Konstanz der Temperatur und des Partialdruckes des zu lösenden Gases. Dabei müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein.

1. Das Gas darf nicht chemisch einwirken auf Lösungsmittel und gelösten Stoff.

2. Das Molekulargewicht des Gases muss in der Lösung und im Gasraum dasselbe sein.

3. Die Lösungen müssen verdünnt sein.

Die bisher erkannten Gesetzmässigkeiten gelten nur für verdünnte Lösungen. Um so mehr erhebt sich bei der vermutlich komplizierten Erscheinung der Löslichkeitsbeeinflussung die Forderung, mit verdünnten Lösungen zu arbeiten. Die Veröffentlichungen von Braun (6) über N_2 und H_2 und von

Knopp (7) über H_2 und N_2O bedeuten Erweiterungen unserer Kenntnisse auf diesem Gebiete. Geffcken (8) endlich untersucht in grossem Umfange H_2, O_2, N_2O und CO_2 und verbessert die Resultate seiner Vorgänger. Er findet: die Grösse der Löslichkeitsbeeinflussung wächst in der Reihenfolge

CO_2, H_2, N_2O, C_2H_4, O_2, N_2, Phenylthiocarbamid, Aethylacetat; die Grösse der Löslichkeit in der Reihenfolge

N_2, H_2, O_2, Phenylthiocarbamid,

C_2H_4, N_2O, CO_2, Aethylacetat.

Die bisher besprochenen indifferenten Gase zeigen durchweg Löslichkeitserniedrigung durch Elektrolyte.

Dagegen ergaben die Gase NH_3, SO_2 und H_2S, welche von Abegg und Riesenfeld (9), Fox (10) und M. Lauchlan (11) untersucht wurden, bei bestimmten Salzen Löslichkeitserhöhung. Nähere Untersuchungen führten zu dem Resultat, dass es sich hier um chemische Reaktionen der gelösten Gase mit den Anionen der gelösten Salze handelte.

1b. Unterdessen waren auch andere Stoffe, als Gase, einem eingehenden Studium unterworfen worden. Denn man trat bald dem Gedanken nahe, ob nicht auch gelöste feste und flüssige Stoffe ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Bodländer (12) fand, dass Alkohol eine erniedrigende Wirkung auf Zucker-, Traubenzucker-, resp. Salzauflösung ausübe, ferner, dass die Werte $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$ angenähert konstant sind, wenn W die Konzentration des Wassers, S die des gelösten Stoffes im Gemisch bezeichnet. Die Abweichung beim NaCl konnte auf Rechnung einer bei tieferen Temperaturen im Wasser beständigen Hydrates $NaCl, 2H_2O$ gesetzt werden. Setzt man dies in obigen Wert ein, so ergibt sich eine bessere Konstanz. Euler (13) studierte das Verhalten von Aethylacetat, Rothmund (14) und Biltz (15) das von Phenylthiocarbamid gegen Löslichkeitsbeeinflussung durch Salze. Bei dem Vergleich zwischen der Löslichkeitserniedrigung der Gase und der des Aethylacetats fand Euler, dass die Reihenfolge der Salze in bezug auf ihre aussalzende Wirkung dieselbe war. Und zwar ist die Reihenfolge der Salze die von

Setschenow beobachtete. Zum Vergleich diente die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung $\frac{l_0 - l}{n \cdot l_0}$. Hierin bedeutet l_0 die Löslichkeit eines Stoffes in reinem Wasser, l die in der Salzlösung, n die Normalität des Salzes in der Lösung. Euler konnte somit den Satzaussprechen:

Die äquivalente Löslichkeitserniedrigung ist eine additive Eigenschaft der beiden gelösten Substanzen, wobei sich die Natur des Salzes stets in gleicher Weise geltend macht.

Und noch eine zweite Gesetzmässigkeit entdeckte Euler:

Die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung, die ein und dasselbe Salz auf verschiedene gelöste Stoffe ausübt, ist von gleicher Grössenordnung.

Abweichungen von dieser Regel konnten bisher stets als von chemischen Einflüssen herrührend nachgewiesen werden. Und dies war beim NH_3, SO_2 und H_2S einzelnen Salzen gegenüber der Fall. Die von Euler gefundenen Regelmässigkeiten bestätigten sich beim Phenylthiocarbamid. Doch stiess Biltz bei diesem Stoffe auf merkwürdige Einzelheiten. Nitrate und Nitrite bewirkten in starker Verdünnung eine Löslichkeitserhöhung. Letztere konnte durch Hydrolyse der Salze, nämlich HNO_2-abspaltung erklärt werden, welches offenbar auf Phenylthiocarbamid einwirkt. Nicht zu erklären war dagegen die starke Löslichkeitssteigerung bei $CsNO_3$, $RbNO_3$, NH_4NO_3. Denn durch Hydrolyse darf diese Tatsache nicht gedeutet werden. Um so bemerkenswerter erschien diese Abweichung, namentlich beim $CsNO_3$ als dessen Dissociationsgrad nach kryoskopischen Messungen sich innerhalb der untersuchten Konzentrationen dem Verdünnungsgesetz genau anschliesst.

Interessant ist nun auch der umgekehrte Effekt, die Löslichkeitsbeeinflussung des Salzes durch den Nichtelektrolyten. Rothmund und Wilsmore (16) wurden durch eine theoretische Ueberlegung auf den Gedanken gebracht, dass die Lösslichkeitsbeeinflussung eine gegenseitige sein müsse. Mittels eines isothermen Kreisprozesses werden sie auf eine

mathemetische Beziehung zwischen den beiden Löslichkeitsänderungen geführt. Sie lautet

$$l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} = l_2 \ln \frac{L_2}{l_2};$$

darin bedeuten L_1 und L_2 die Löslichkeiten jedes der beiden Stoffe im reinen Lösungsmittel, l_1 und l_2 die entsprechenden Löslichkeiten, wenn die Lösung an beiden Stoffen gesättigt ist. Bei Kombination eines Salzes mit einem Nichtelektrolyten gilt die angenäherte Formel

$$i\, l_1 \ln \frac{L_1}{l_1} = l_2 \ln \frac{L_2}{l_2},$$

wo i den Dissociationsgrad des Salzes bezeichnet. In der Tat ergaben die Messungen an Phenol und Essigsäure die Bestätigung obiger Theorie, d. h. der gemeinsame osmotische Druck in einer Lösung ist gleich der Summe der Partialdrucke der einzelnen gelösten Stoffe. Daraus wiederum zog man den Schluss:

Die beiden Stoffe ändern gegenseitig diejenigen Faktoren, welche in einer gesättigten Lösung den osmotischen Drucken das Gleichgewicht halten, d. i. die Lösungstension.

In derselben Weise wie Rothmund u. Wilsmore, nämlich durch Verteilungsversuche, ermittelten Hantzsch und Sebaldt (17) die starke Zurückdrängung, die NaOH auf Amine (Piperidin) ausübt. Dagegen war bei Verteilung von Piperidinchlorid zwischen NaCl-lösung und Toluol keine Verdrängung des Piperidinchlorids zu bemerken.

In jüngster Zeit haben Euler (18) Hoffmann und Langbeck (19) weiteres Material zu Tage gefördert über die Beeinflussung von schwachen resp. Nichtelektrolyten. Der erstere bestätigte am Anilin und Aethyläther die bisher gemachten Erfahrungen; die beiden letzteren studierten Benzoësäure, Salicylsäure und o-Nitrobenzoësäure. Deren Beeinflussung durch Nichtelektrolyte sei durch folgende Tabelle wiedergegeben:

	Dextrose	Aethyl-alkohol Isobutylalkohol	Rohrzucker Invertzucker
Benzoësäure	bei 25° kein Einfluss bei 45° deutliche Erhöhung		
Salicylsäure	schwach ansteigende Erhöhung	Erhöhung	Erhöhung
o-Nitrobenzosäure	deutl. Erniedrigung		

Die Salze NaCl, KCl, $NaNO_3$ und KNO_3 bewirken durchweg bei sehr geringen Konzentrationen eine Löslichkeitserhöhung der organischen Säuren, die mit steigender Salzkonzentration nach Erreichung eines Maximalwertes in eine mehr oder weniger kräftige Erniederung übergeht.

In welcher Weise Elektrolyte aufeinander wirken, dieser Fall ist bereits von Nernst (20) einer theoretischen Behandlung unterworfen worden. Zunächst handle es sich um zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion. Es sei m_0 die Löslichkeit des festen Elektrolyten in reinem Wasser, α_0 der Dissociationsgrad bei dieser Konzentration; m sei die Löslichkeit bei Gegenwart eines zweiten Elektrolyten, dessen freie Ionen die Konzentration x besitzen mögen und α der dazu gehörige Dissociationsgrad, dann gilt

$$m = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{\frac{m_0^2 \alpha_0^2}{\alpha^2} + \frac{x^2}{4\alpha^2}}.$$

Dies Gesetz ist in verdünnten Lösungen von Noyes geprüft und bestätigt worden. Für Salze die kein gemeinsames Ion besitzen, sagte Nernst eine Löslichkeitserhöhung voraus wie sie bei $AgBrO_3$ und KNO_3 auch beobachtet worden ist. Neuerdings studierte Geffcken die Beeinflussung von TlCl und $KBrO_3$ und fand ausnahmslos Erhöhungen der Löslichkeit. Derselben Frage trat in einer der jüngsten Arbeiten Lewin (21) näher. Er fand, dass ein starker Elektrolyt, die Pikrinsäure, durch Salze durchweg Löslich-

keitszunahme erfährt, die wiederum auf Rechnung eines chemischen Umsatzes zu setzen ist. Um die erniedrigende Wirkung des Salzes zu erhalten, bediente er sich eines bereits von Noyes angewandten Näherungsverfahrens. Die so erhaltene Löslichkeitserniedrigung war stärker, als der Einfluss, den Salze auf „Nichtelektrolyte“ ausüben. Durch Rohr- und Traubenzucker fand bis zu 1 Normal-Lösungen keine Beeinflussung der Pikrinsäure statt.

Fasst man die Resultate sämtlicher Arbeiten kurz zusammen, so kann man ungefähr sagen:

Nichtelektrolyte in verdünnter Lösung beeinflussen entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Masse die Löslichkeit eines zweiten Nichtelektrolyten, gehorchen also zumeist dem Dalton'schen Gesetze.

Elektrolyte dagegen üben selbst in verdünnten Lösungen eine starke Wirkung aus auf die Löslichkeit von Nichtelektrolyten.

Am stärksten ist der Einfluss zweier Elektrolyte auf einander [1]).

2. Dies Ergebnis führt uns ganz von selbst zu der Frage, welchen Faktoren die Löslichkeitsbeeinflussung zugeschrieben werden muss. Die ersten Versuche zur Deutung dieses Problems finden sich bereits bei Setschenow. Grösseres Interesse besitzen jedoch die theoretischen Erörterungen Bodländers. Zuerst sucht er die Löslichkeitsbeeinflussung durch Hydratbildung zu erklären. Die an den experimentell erhaltenen Zahlen angestellten Berechnungen führen zu keinem Ergebnis. Ebenso lässt die Vermutung im Stich, dass gleiche Mengen Alkohol das Lösungsvermögen des Wassers in gleicher

---

[1]) Der Schwäche dieses Einteilungsprinzips bin ich mir wohl bewusst, da es schwer fallen dürfte, eine scharfe Grenze zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten zu ziehen. Handelt es sich doch bei Dissociationsgraden nur um graduelle Unterschiede. Fasst man jedoch die äussersten Glieder dieser Kette ins Auge, so ist der Unterschied in bezug auf die Löslichkeitsbeeinflussung einleuchtend. Aehnliches gilt, wenn wir davon sprechen, dass ein Salz gegenüber dem gelösten Stoffe indifferent sei.

Weise oder um einen konstanten Bruchteil herabdrücken. Da aber, abgesehen von dem Einfluss der Dissociation, die Lösungsfähigkeit des Wassers durch Alkoholzusatz in gleicher Weise beeinflusst wird, als durch Zusatz eines indifferenten Salzes, so kommt er zu der Annahme: Eine bestimmte Menge Wasser wird jeden von zwei darin löslichen Stoffen aufnehmen, als wenn der andere nicht zugegen wäre; nur insofern findet eine Beeinträchtigung statt, als der gelöste Stoff vermöge seiner Raumerfüllung das Lösungsmittel in einem grösseren Raume verteilt, bei Ausschluss einer Aenderung des Molekularzustandes.

Erst nachdem Material in grösserem Umfange zur Verfügung stand, konnte man einen tieferen Einblick in die Natur dieser Vorgänge erwarten. Mit diesem vermehrten Material stellt Euler Vergleiche an und kommt auf die schon erwähnten Regelmässigkeiten. [Aus der Gleichheit der Löslichkeitserniedrigung, die ein und dasselbe Salz auf verschiedene Stoffe ausübt, ziehen Abegg und Riesenfeld den Schluss, dass die Wechselwirkung zwischen den gelösten Stoffen und den Salzen der Lösung rein physikalischer Natur ist, da es sehr unwahrscheinlich sei, dass eine chemische Wirkung eines Salzes auf verschiedene gelöste Stoffe quantitativ gleich wäre.]

Euler (13) weist darauf hin, dass (wie aus der grösseren Beeinflussung durch Salze gegenüber der durch Nichtelektrolyte hervorgeht) der nicht dissociierte Teil eines Salzes anders die Absorption resp. Löslichkeit beeinflussen müsse als die Ionen. [Und diese Auffassung deckt sich mit einer Andeutung von Arrhenius (22): Ist die Löslichkeitserniedrigung eine allgemeine Eigenschaft der Ionen den Nichtelektrolyten gegenüber, so ist es in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch die Löslichksit des nicht dissocierten Teiles eines Salzes durch anwesende Ionen herabgedrückt wird.] Elektrolyte besitzen bekanntlich das Vermögen, die Eigenschaften des Wassers zu ändern. Die Temperatur des Dichtemaximums nimmt proportional der Salzkoncentration ab. Salze führen eine Aenderung der Oberflächenspannung und der Dichte des

Wassers herbei. Dieser Dichteänderung schreibt Nernst (23) einen wesentlichen Einfluss zu. Es besteht die Vermutung, dass die lösende Wirkung des Wassers mit der Dichte zusammenhängt und letztere durch die Jonen beeinflusst wird.

In dieser Fähigkeit der Salze und vieler Nichtelektrolyte, die Natur des Wassers so zu ändern, als ob es unter höherem Druck stände[1]), erblickt Euler einen Fingerzeig, die Löslichkeitsbeeinflussung zu erklären. Durch Aufnahme eines zweiten Stoffes wird das Volumen der Lösung vergrössert, nämlich um das Volum des gelösten Stoffes abzüglich der dabei eintretenden Kontraktion. Durch erhöhten Druck wird aber der Vorgang eintreten, der mit einer Volumabnahme verbunden ist. Also wird der bei der Auflösung des Salzes grösser werdende Binnendruck der gleichzeitigen Volumvergrösserung und damit der Auflösung entgegenwirken.

Nach Rothmund (14) ist diese Annahme schwer zu vereinbaren mit dem verschiedenen Verhalten der Salze in bezug auf die Stärke der Einwirkung. Ferner ergeben sich nach Lewin (24) Widersprüche, wenn man die Aenderung der Dampfspannung des Lösungsmittels durch Auflösen eines Stoffes verfolgt. Nach der Binnendrucktheorie wäre eine Erhöhung des Lösungsmitteldampfdruckes über der Lösung gegenüber dem Dampfdruck des reinen Lösungsmittels zu erwarten, während die Beobachtung zu dem entgegengesetzten Erfolge führt. Salze (wie Na_2CO_3 oder $MgSO_4$), die sich unter Volumabnahme in Wasser lösen, müssten durch Zusatz eines Nichtelektrolyten eine Erhöhung der Löslichkeit hervorrufen; das Gegenteil ist jedoch der Fall.

Da die Binnendrucktheorie zu keinem Ergebnis führte, untersuchte Rothmund (14) die Frage, ob eine Wechselwirkung zwischen den Salzmolekeln und dem gelösten Stoffe

[1]) Vergl. auch Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung des Wassers einerseits durch Druckerhöhung und andrerseits durch Salze.

vorhanden sei, und zwar unter Berücksichtigung der beim Lösungsvorgange au tretenden Wärmetönung. An dem zahlenmässigen Material, soweit es ihm zur Vertügung stand, machte er die Beobachtung, dass $\frac{l_0 - l}{n \cdot l_0}$ von der Temperatur unabhängig sei und kommt zu dem Ergebnis:

Bei der Auflösung eines Stoffes in reinem Wasser wird ebensoviel Wärme absorbiert, als bei der Auflösung in einer Salzlösung. Dies Resultat weise darauf hin, dass zwischen Salzmolekülen und gelöstem Stoffe keine chemische Reaktion im Spiele sein könne; denn der Molekularzustand des gegelösten Stoffes müsse derselbe geblieben sein, da letzterer die verschiedensten Substanzen in gleicher Weise beeinflusse. Vielmehr müsse mit dem Wasser eine Veränderung vor sich gegangen sein (!)

[In der Tat haben Riesenfeld (9) und Fox (10) den Nachweis geliefert, dass dann eine Aenderung des Temperaturkoëffizienten vorhanden war, wenn es sich um eine chemische Reaktion zwischen Salz und gelöstem Stoffe handelte. Allein Mac Lauchlan (11) fand, dass der Temperaturkoëffizient mitunter verschwindend sei, trotzdem mit Sicherheit eine chemische Wechselwirkung nachgewiesen werden konnte.] Rothmund erblickt eine Erklärung für die Stärke der aussalzenden Wirkung in der Verbindung der Ionen mit dem Lösungsmittel; und zwar sollen die Salze mit der stärksten Neigung zur Hydratbildung auch die Löslichkeit am stärksten erniedrigen. Dieser Auffassung tritt wieder Euler entgegen mit dem Hinweis auf erhebliche Abweichungen von dieser Regel (K_2SO_4, $BaCl_2$, $NaOH$). Ferner gäbe es auch Nichtelektrolyte (Aether, Mannit), die ihre Löslichkeit gegenseitig beeinflussen. Auch müsste (nach Biltz) in Lösungen 0,1—0,5 Normal ein Mol. Salz etwa 20—40 Mol. Wasser binden. Da mit der Abnahme der aktiven Masse des Wassers auch eine Erniedrigung der Dampfspannung verbunden ist, so führt, wie Mac Lauchlan (11) zeigt, eine einfache Rechnung zu dem Schluss, dass die Erklärung der Wasserbindung seitens der Ionen für die beobachtete Löslichkeits-

erniedrigung keineswegs hinreicht. M. Lauchlan schliesst hieran die Andeutung, dass spezifische abstossende, der Affinität entgegengesetzte Wirkungen zwischen Salz und gelöstem Stoffe wirksam sein müssten; ferner sei klar, dass jede selbständige Reaktion des gelösten Stoffes mit dem Salz als Resultat eine Löslichkeitserhöhung, niemals aber eine grössere Löslichkeitsverminderung herbeiführen kann.

Während alle bisher angeführten Forscher das in Rede stehende Problem durch einen einzigen Vorgang zu deuten suchten, erblickt Biltz (1.) als Grund für die Beeinflussung der Löslichkeit das Auftreten mehrerer chemischer Reaktionen; und zwar kämen in betracht: die Hydration, die Autokomplexbildung und die Hydrolyse. Der Grad der Abweichung sei im allgemeinen abhängig von der mehr oder minder grossen Neigung zur Komplexbildung. Ist diese Neigung auf ein Mindestmass herabgesunken, so erweise sich der experimentelle Befund in Uebereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetze. Neuerdings versuchten Morgan und Kanolt (25) die Abweichung vom Massenwirkungsgesetze durch Komplexbildung der Ionen unter gleichzeitiger Wasserbindung zu erklären.

Dass man die Wechselwirkung der gelösten Bestandteile nicht ausser Acht lassen dürfe, darauf hat Jahn (26) in seiner „erweiterten Theorie der verdünnten Lösungen“ aufmerksam gemacht. Von Interesse ist es nun, dass die Ableitungen Jahns sich den Resultaten von Hoffmann und Langbeck bis auf kleine Abweichungen anschliessen. Die Theorie liess den annähernd linearen Verlauf der Kurve bei Nichtelektrolyten und das Auftreten eines Maximums bei Elektrolyten voraussehen. Die Erklärung für die Abweichung suchen die genannten Forscher entweder in der Wechselwirkung der Neutralmolekel (die in der Berechnung = Null gesetzt war) oder in der unzureichenden Kenntnis der wahren Dissociationsgrade.

Aus diesen Erörterungen geht hervor, dass es sich vermutlich nicht um eine Ursache allein handeln wird, sondern dass mehrere in Frage kommen. Wahrscheinlich handelt es

sich bei der Löslichkeitsbeeinflussung um Vorgänge chemischer und damit auch physikalischer Art. Denn jede Aenderung des Molekularzustandes eines Stoffes geht Hand in Hand mit einer Aenderung seiner physikalischen Eigenschaften. Ist aber die Auffassung mancher Forscher richtig (27), „eine Lösung sei eine teilweise chemische Verbindung von Lössungsmittel und gelöstem Stoffe, die sich neben ihren zum Teil freien Komponenten in homogener Mischung befindet", so ist es klar, dass ein Lösungsmittel durch Zusatz eines darin löslichen Stoffes eine teilweise chemische Aenderung erfahren kann. Nun bietet gerade das Wasser als Lösungsmittel zu chemischen Reaktionen reichlichen Anlass, (Ionen, Hydrolyse, Hydratation u. s. w.) und alles deutet darauf hin, dass im Wasser die Ursache für die veränderte Lösungsfähigkeit zu suchen sei, eben wegen seiner Veränderung durch Salzzusatz[1]). Als einer Beachtung wert erscheint der Umstand, dass das Wasser zum Teil aus polymerisierten (28) Molekeln besteht. Macht man die Annahme, dass das Eis zum weitaus grössten Teile aus polymeren, der Wasserdampf vorwiegend aus einfachen, das Wasser aber aus einem Gemenge von polymeren und einfachen Molekeln besteht, deren Konzentrationsverhältnis mit der Temperatur und dem Druck variiert, so findet das abnorme Verhalten des Wassers dadurch seine Erklärung. Die Schmelzwärme des Eises, die Wärmekapazität und die Verdampfungswärme des Wassers sind deswegen so gross, weil der Zerfall der polymeren Moleküle mit einer bedeutenden Wärmeaufnahme verknüpft ist.

Interessant sind die Ausführungen Röntgens (29) über diesen Gegenstand. Statt von polymeren und monomeren Molekeln spricht Röntgen von Eismolekeln = 1. Art und von Molekeln 2. Art. Das Dichtemaximum des Wassers bei 4°, die Verschiebung desselben, wie die des Gefrierpunktes nach tieferen Temperaturen bei erhöhtem Druck, die Abnahme

[1]) Aus diesem Grunde dürfte es sich empfehlen, in Zukunft das Verhalten anderer Lössungsmittel gegenüber Löslichkeitsbeeinflussungen zu studieren (Abegg.)

der Kompressibilität mit steigender Temperatur, das Ansteigen des mittleren thermischen Ausdehnungskoëffizienten und die Verminderung der Viscosität mit dem Druck im Gegensatz zu anderen Flüssigkeiten hat Röntgen aufs beste in Einklang gebracht mit der Theorie, dass das Wasser aus zweierlei Molekelarten bestände und die polymeren ein grösseres Volumen besässen als die monomeren. Aus diesem Grunde dürfte es wahrscheinlich sein, dass wir bei Mitbeachtung der Polymerisation des Wassers der Lösung unseres Problems einen Schritt näher kommen. Eine ausreichende Erklärung, die quantitativ die Abweichungen vom Daltonschen Gesetz zu deuten vermöchte, kann man jedoch zur Zeit noch nicht geben.

II.

1. Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu dem vorher erörterten Problem einige experimentelle Daten beizutragen und zwar den Einfluss anorganischer Basen auf organische durch Löslichkeits- resp. Verteilungsversuche zu studieren. Von organischen Basen erwies sich Anilin als besonders geeignet. Von Kahlbaum bezogenes Anilin wurde stets einer 1—2maligen Destillation unterworfen und der bei 183° übergehende Anteil aufgefangen. Eine vorzüglich arbeitende Methode zur quantitativen Bestimmung des Anilins wurde in der von Vaubel angegebenen Bromierung (29) des Anilins in saurer Lösung gefunden. Folgende Arbeitsweise stellte sich als die beste heraus. Als Titrierflüssigkeit bereitete man sich eine Lösung von $KBr + KBrO_3$, indem man in eine gesättigte kalt gehaltene Lösung von KOH Brom eintrug. Erfolgte keine Anfnahme von Brom mehr, so verdünnte man den erhaltenen Brei, erwärmte auf dem Wasserbade und tropfte vorsichtig (!) Brom zu, bis die Lösung nur noch schwach alkalisch reagierte. Zum Einstellen dieser Titrierflüssigkeit diente eine Lösung von etwa 1 g Anilin in

100 cc. verdünnter Salzsäure. Es wurde bestimmt, wieviel Gramm Anilin von 10 cc. der Titrierlösung in Tribromanilin umgesetzt wurden. Folgende Reaktionen spielten sich hintereinander ab:

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl = HBrO_3 + 5\,HBr + 6\,KCl$$
$$HBrO_3 + 5\,HBr = 3\,Br_2 + 3\,H_2O$$
$$C_6H_5NH_2 + 3\,Br_2 = C_6H_2Br_3NH_2 + 3\,HBr.$$

Bei kräftigem Umschütteln schied sich das Tribromanilin als schneeweisse Flocken aus, während die Lösung farblos blieb. Als Indikator diente das Brom selbst. Denn der erste Tropfen überschüssiges Brom verriet sich durch Gelbwerden der vorher farblosen Lösung.

Zunächst wurde die Löslichkeit des Anilins in reinem Wasser bei 25° bestimmt. Zur Trennung des Anilins von der Lösung wurde eine Saugflasche bis zum Rande des aufgesetzten Trichters in den Thermostaten versenkt. Von dem seitlichen Ansatzstücke der Saugflasche führte ein Glasrohr nach ausserhalb des Wassers. Die Filtration erfolgte durch ein 10-faches Filter. Doch musste man trotz dieser Massnahmen in einem warmen Zimmer arbeiten, weil sonst das Anilin bereits auf dem Filter aus der gesättigten Lösung ausfiel.

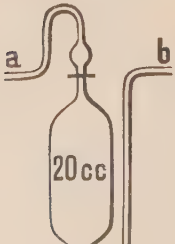
100 cc. der wässerigen Lösung enthielten bei 25°:
3.615 g 3.598 g 3.620 g 3.595 g 3.611 g
im Mittel 3.607 g Anilin.

Euler fand 3.61 g für dieselbe Temperatur. Zur Ermittelung der Löslichkeitsbeeinflussung durch anorganische Basen wurde zunächst zu Verteilungsversuchen geschritten. Als zweites Lösungsmittel diente Toluol. Als nächste Schwierigkeit ergab sich die quantitative Bestimmung des Anilins im Toluol. Die Titration versagte hier. Versuchte man das Toluol vom Anilin durch Abdestillieren zu trennen, so führte das übergehende Toluol auch erhebliche Mengen Anilin mit fort. Die Bestimmung der Brechungsquotienten von Toluol und Anilintoluolgemischen ergab zu kleine Unterschiede der Quotienten, um die Variationen des Gehalts

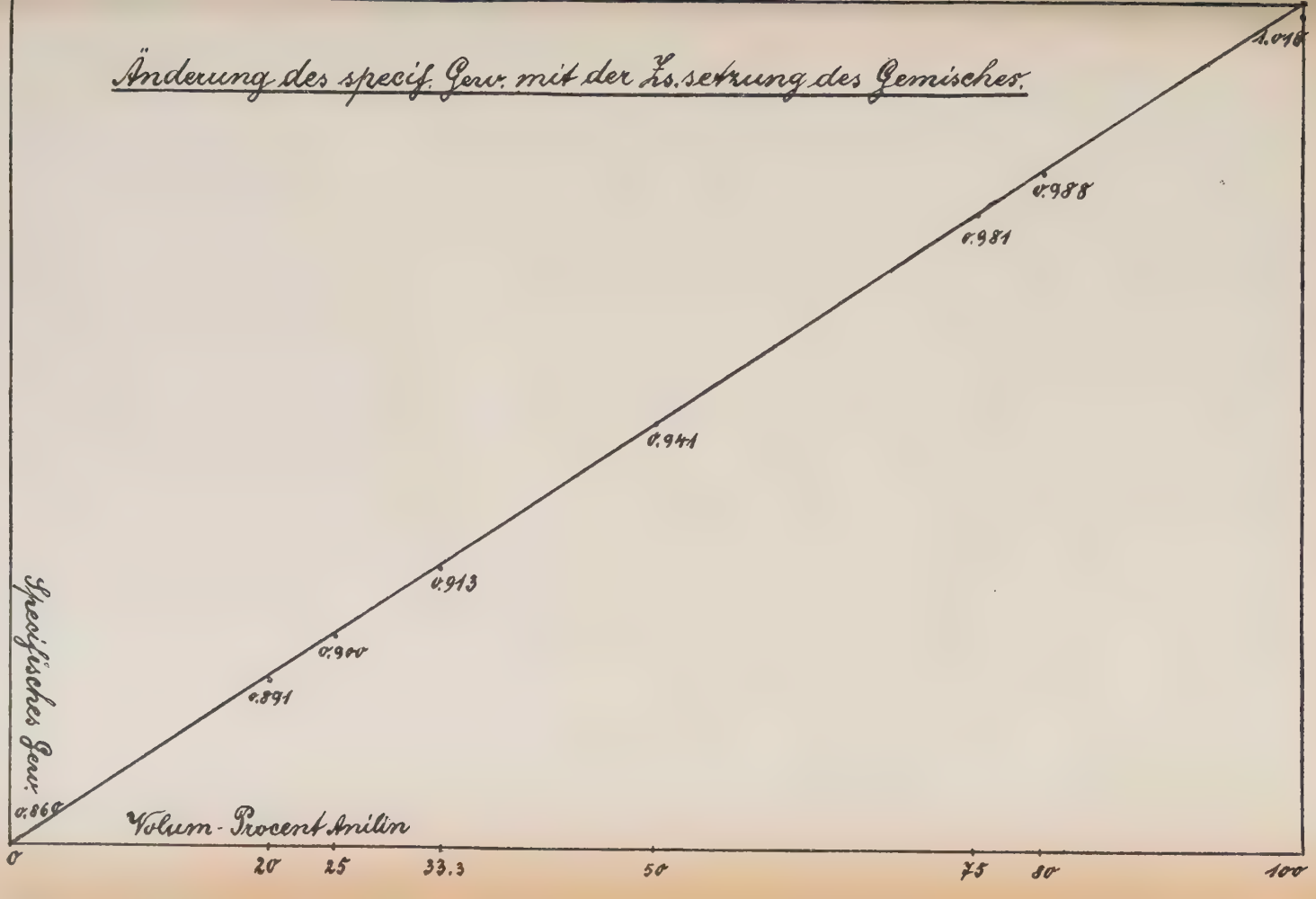
genau genug zu bestimmen. Mehr Erfolg versprach die Bestimmung der spezifischen Gewichte. Vorversuche ergaben folgende Werte für verschiedene Anilin-Toluolgemische, die bei 25° mit Wasser gesättigt waren, gemessen bei 25°:

Gehalt des Gemisches in Anilin	Volum-Procent an Toluol	Spec. Gewicht
0	100	0.860
20	80	0.891
25	75	0.900
33,3	66,6	0.913
50	50	0.941
75	25	0.981
80	20	0.988
100	0	1.018

Trägt man die Volumprozente Anilin als Abscissen, die spez. Gewichte als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so findet man, dass die Kurve, welche die Abhängigkeit der Dichte des Gemisches von seiner Zusammensetzung anzeigt, bis zu 75 Vol.-Proz. geradlinig ansteigt, um dann ganz schwach von der Geraden nach unten abzuweichen. Da nur Gemische bis zu 50 Vol.-Proz. untersucht wurden, konnte man infolge des geradlinigen Anstiegs der Kurve den Gehalt des Gemisches an Anilin berechnen. Da ein Unsterschied von einer Einheit in der 3. Dezimale der spez. Gewichte bereits einen Betrag von 0,6 Vol. % bedeutet, war besondere Sorgfalt in der Bestimmung der spez. Gewichte geboten. Für die leicht beweglichen Gemische war die gewöhnliche Form des Ostwald'schen Pyknometers unbrauchbar, da beim Herausheben desselben aus dem Wasser die Flüssigkeit stets auf der einen oder andern Seite ausfloss.



Bei nebenstehender Form war der Uebelstand beseitigt. Denn beim Herausheben aus dem Wasser wurde das Ende a heruntergedrückt resp. b gehoben; dann floss das Gemisch sofort von b zurück und stieg in die Kugel. Nach dem Abtrocknen von b wurde das Ende b sofort durch einen aufgeschliffenen Stöpsel verschlossen, ebenso a. Die kleine Aufblasung der Kapillare über


Änderung des specif. Gew. mit der Zs.setzung des Gemisches.
1.018
0.988
0.981
0.941
0.913
0.900
0.891
0.868
Specifisches Gew.
Volum-Procent Anilin
0
20
25
33.3
50
75
80
100

der Marke[1]) erwies sich, abgesehen für Bestimmungen bei niedriger Temperatur, wo sich die Flüssigkeit im warmen Zimmer wieder ausdehnt, auch insofern als praktisch, weil kleine, beim Aufsaugen mitgerissene Bläschen dort zum Platzen gebracht wurden. Die genaue Einstellung geschah mittels eines zugespitzten Streichholzes, da Fliesspapier zu kräftig saugte. Auf ganz genaue Einstellung der Temperatur musste aufs peinlichste geachtet werden. Die Wägung des 20 cc. fassenden Pyknometers geschah mittels Substitutionsmethode.

Genauere Messungen ergaben für:

Toluol (mit H_2O gesättigt)	0,86006 0,8612 0,8606	Mittel 0,8606 $= s_0$
Toluol (rein)	0,8602 0,8612 0,8606	Mittel 0,8607
Anilin (mit H_2O) (ohne H_2O)	1,0188 1,0180	
Anilin-Toluol (50 %) (mit H_2O gesättigt)	0,9418 0,9404 0,9410	Mittel 0,9410

Aus dem gefundenen spez. Gewicht s lassen sich die Volumprozente Anilin berechnen nach der Formel;

$$\frac{100\ (s—s_0)}{0{,}1610}\ \text{Vol. \%}$$

Dann enthalten 100 cc. der Mischung:

$$\frac{100\ (s—s_0)\ 1{,}018}{0{,}1610}\ \text{g. Anilin}$$

Für jeden Versuch wurden zwei Flaschen vorbereitet. Es wurden stets 25 cc. des betreffenden Gemisches so hergestellt, dass die Volumprozente in die entsprechenden Gewichtsmengen Anilin resp. Toluol umgerechnet und genau in die

[1]) Auf diese Abänderung hat mich Herr College Dr. Paul Mueller freundlichst aufmerksam gemacht.

Flaschen eingewogen wurden. Dann setzte man 100 cc. der Salzlösung (in vereinzelten Fällen auch andere Mengen) zu den 25 cc. Gemisch. Die Flaschen wurden innerhalb 2 Stunden wiederholt mit der Hand kräftig durchgeschüttelt. Stimmten sie nicht überein, so wurde der Versuch mit 2 neuen Flaschen angesetzt. Durch ein in die wässrige Lösung reichendes Rohr wurde diese aus der Flasche heraus gedrückt und filtriert, das Gemisch in ein Wägegläschen gegossen und rasch ins Pyknometer gebracht, um erhebliche Fehler durch Verdunsten von Toluol zu vermeiden. Untersucht wurde die Verteilung von Anilin zwischen Toluol und Wasser resp. Salzlösungen. Von Salzen kamen zur Anwendung $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, KBO_2 und K_2SO_4. Die Resultate sind in Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I.

Toluol-Anilin-Wasser.

Vol. % Anilin : Toluol	50:50	25:75	12,5:87,5	5,5:94,5	2,5:97,5
Spez.-Gew. n. d. Verteilg.	0.9251 0.9264	0.8927 0.8929	0.8748 0.8725	0.8661 0.8662	0.8627 0.8627
g. Anilin in 100 cc. Gemisch	41.26 42.08	20.66 20.79	9.363 7.891	3.844 3.896	1.686 1.686
g. Anilin in 100 cc. H_2O	2.142 2.144	1.542 1.459	0.9470 0.7835	0.4508 0,4544	0.2164 0.2124
Verteilgskoëff. $\frac{c_1}{c_2}$	19.26 19.62	13.4 13.4	9.89 10.07	8.54 8.57	7.80 7.97
Mittel	**19.44**	**13.4**	**9.98**	**8.55**	**7.88**
$\sqrt{\frac{c_1}{c_2}}$	2.99 3.20	2.94	3.22	4.37	6.00
$\sqrt[3]{\frac{c_1}{c_2}}$	1.18	1.47	1.84	3.11	—
[1]) K für $\frac{c_1}{c_2} = 5{,}7$	5.12	6.5	5.8	5.15	—

[1]) Die Bedeutung dieser Konstanten wird später erklärt werden.

Toluol-Anilin 0.1 N. $\frac{K_2SO_4}{2}$

Vol.-Proc.	50:50	25:75	12.5:87.5	5.5:94.5	2.5:97.5
s	0.9263 0.9332	0.8875 0.8926	0.8727 0.8751	0.8663 0.8663	0,8629 0.8629
c_1	42.033 46.195	17.407 20.667	7.993 9.553	3.946 3.946	1.814 1.814
c_2	2.038 2.143	1.304 1.471	0.7340 0.8946	0.4292 0.4274	0.2052 0.2063
$\frac{c_1}{c_2}$	20.62 21.55	13.35 14.05	10.89 10.68	9.20 9.23	8.83 8.79
Mittel	**21.08**	**13.70**	**10.78**	**9.22**	**8.82**

Toluol-Anilin 0.1 N. KBO_2.

s	0.9257 0.9256	0.8870 0.8870	0.8748 0.8748	0.8661 0.8662	0.8627 0.8628
c_1	41.626 41.602	17.078 17.078	9.338 9.338	3.831 3.882	1.687 1.751
c_2	2.120 2.107	1.338 1.338	0.922 0.922	0.4440 0.4483	0.2124 0.2176
$\frac{c_1}{c_2}$	19.74 19.63	12.76 12.76	10.13 10.13	8.63 8.66	7.92 8.04
Mittel	**19.68**	**12.76**	**10.13**	**8.64**	**7.98**

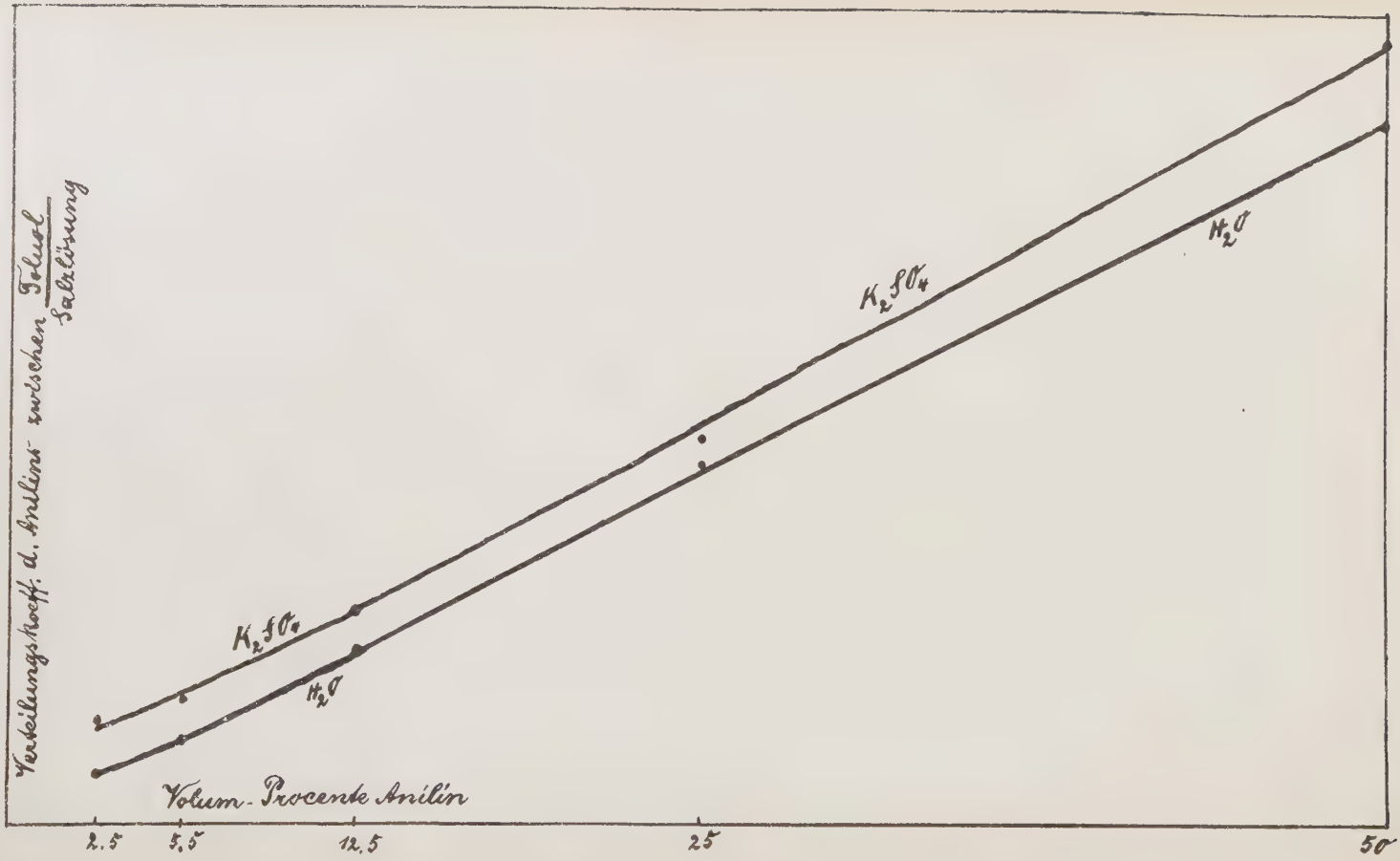
Toluol-Anilin $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ 0.1094 N.

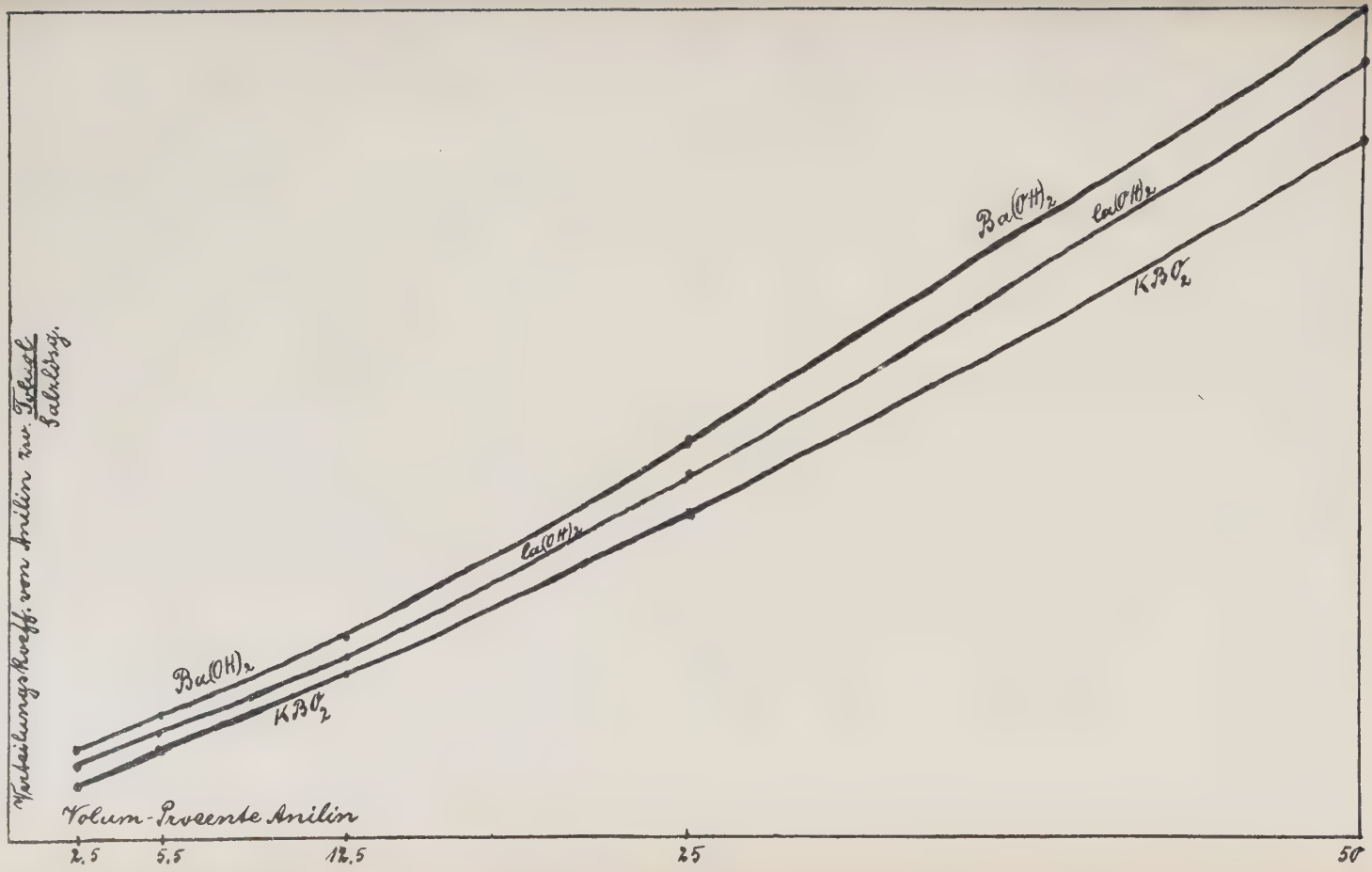
s	0.9334 0.9334	0.8929 0.8928	0.8749 0.8749	0.8663	0.8628 0.8628
c_1	46.524 46.524	20.832 20.734	9.414 9.414	3.959	1.726 1.726
c_2	2.098 2.115	1.4625 1.4625	0.8836 0.8793	0.4292	0.2020 0.2020
$\frac{c_1}{c_2}$	22.17 21.99	14.21 14 21	10.65 10.70	9.23	8.54 8.54
Mittel	**22.08**	**14.21**	**10.67**	**9.23**	**8.54**

Toluol-Anilin $\frac{Sr(OH)_2}{2}$ 0.1040 N.			1) 0.1044 N. 2) 0.1063 N.		
s	0.9333 0.9333	0.8929 0.8928	1) 0.8750 0.8750	1) 0.8662 0.8663	2) 0.8628
c_1	46.448 46.448	20.832 20.737	9.465 9.465	3.958 3.958	1.751
c_2	2.132 2.132	1.467 1.465	0.8793 0.8793	0.4317 0.4317	0.2037
$\frac{c_1}{c_2}$	21.78 21.78	14.20 14.14	10.76 10.76	9.17 9.17	8.6
Mittel	**21.78**	**14.17**	**10.76**	**9.17**	**8.6**

Tolul-Anilin $\frac{Ca(OH)_2}{2}$ 0.0400 N.					
s	0.9337 0.9330	0.8925 0.8925	8.8749 0.8749	0.8662 0.8662	0.8627 0.8627
c_1	46.081 46.295	20.591 20.591	9.427 9.427	3.895 3.895	1.700 1.700
c_2	2.202 2.205	1.510 1.510	0.9141 0.9141	0.4422 0.4402	0.2120 0.2115
$\frac{c_1}{c_2}$	20.92 20.99	13.63 13.63	10.31 10.31	8.81 8.85	8.02 8.04
Mittel	**20.95**	**13.63**	**10.31**	**8.83**	**8.03**

Ferner wurde die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung des Anilins und der in obigen Tabellen vorkommenden Salze studiert. Zunächst wurden die Löslichkeiten dieser Salze bei 25° untersucht. Die Hydroxyde wurden mit HCl und Phenolphtaleïn, KBO_2 mit HCl und Methylorange als Indikator titriert. Bei letzterem wurde festgestellt, wieviel g. KBO_2 mit 10 cc. einer bekannten Salzsäure äquivalent waren. Bei Gegenwart von Anilin musste man dasselbe durch Kochen vertreiben, um mit


Verteilungskoeff. d. Anilins zwischen Toluol / Salzlösung
K_2SO_4
H_2O
K_2SO_4
H_2O
Volum-Procente Anilin
2.5
5.5
12.5
25
50



Kurvenbild zu Tabelle I. (Fortsetzung)

Methylorange titrieren zu können, K_2SO_4 wurde als solches in einem Platintiegel zur Trockene verdampft, geglüht und gewogen. Anfangs erschien es ganz aussichtslos, die Lösungen so zu filtrieren, dass weder die Kohlensäure der Luft mit denselben in Berührung kam, noch auch das überschüssige Anilin quantitativ zurückblieb. Die benutzte Filtriervorrichtung gestattete ein Filtrieren der Lösung beim Aufsaugen in die Pipette. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Anilin erzielte ich kein Absetzen der Anilintröpfchen, sodass ich beim Aufsaugen der Lösung stets Anilintröpfchen in die Pipette bekam. Diese Schwierigkeit wurde erst gehoben, als ich an Anilin gerade gesättigte Lösungen mit den betreffenden Salzen im Ueberschuss versetzte und schüttelte. Beim K_2SO_4 musste die Anilinlösung erst entsprechend verdünnt werden, nachdem in einem ersten Versuche annähernd die durch K_2SO_4 verdrängte Anilinmenge bestimmt worden war. Die wenigen Anilintröpfchen setzten sich dann ziemlich rasch ab, sodass in der Mitte des Gefässes die Lösung klar war. Schliesslich wurde noch eine andere Filtriermethode erprobt, von deren Verwirklichung ich mich zwar überzeugen, die ich aber für meine Arbeit nicht mehr ausnützen konnte. Dieselbe beruht einfach auf einer Heberwirkung. Ein dünnes Glasrohr (weil sonst beim Ansaugen die Flüssigkeit an der Biegung nicht die ganze Röhre erfüllt) von ⋂-Form wird an seinem kürzeren Ende leicht mit Filtrierpapier verstopft und in die Flasche mit der Lösung eingeführt. Man saugt am andern Ende leicht an, bis die Heberwirkung eingetreten ist. Jetzt wird das längere Rohrende in diejenige Flasche eingeführt, welche die filtrierte Lösung aufnehmen soll, und die ganze Vorrichtung in den Thermostaten gesetzt, sodass auch das Filtrierrohr vom Wasser überdeckt ist. Am einfachsten verwendet man Saugflaschen, deren seitliche Ansatzstücke natürlich mit der Aussenluft in Verbindung stehen. Die Filtration geht zwar sehr langsam, vermeidet aber die oben erwähnten Uebelstände. In Tabelle II ist in Mol ausgedrückt

L_0 = Löslichkeit des Anilins in reinem Wasser,
L = Löslichkeit des Anilins in gesättigter Salzlösung,
l_0 = Löslichkeit der Salze in reinem Wasser,
l = Löslichkeit der Salze in gesättigter Anilinlösung.

Es würde also bedeuten

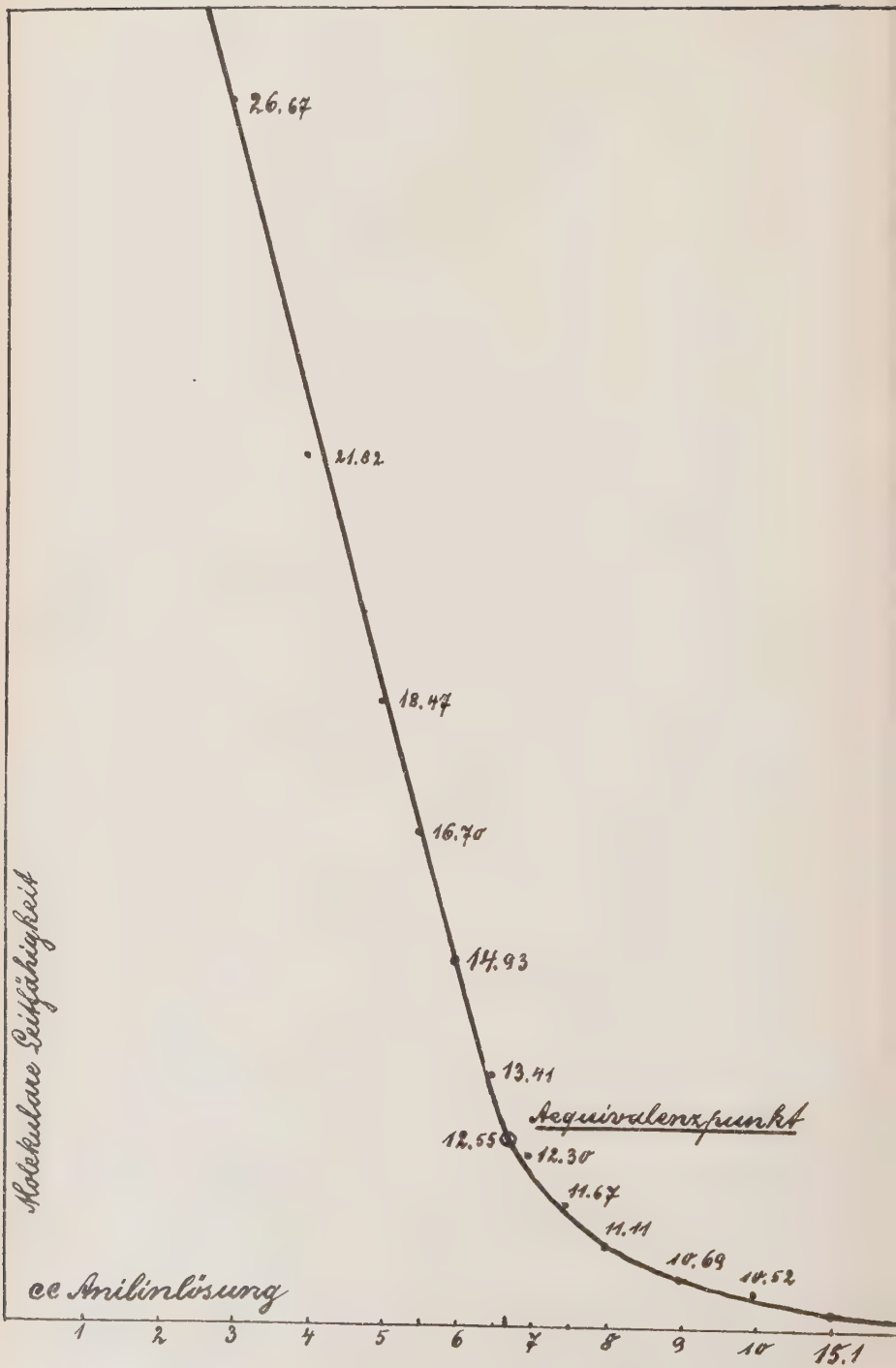
$\frac{L_0 - L}{l \,.\, L_0}$ die relative Löslichkeitserniedrigung des Anilins, reduziert von 1 auf ein Aequivalent Salz und entsprechend $\frac{l_0 - l}{L \,.\, l_0}$ die relative Löslichkeitserniedrigung des Salzes, verursacht durch 1 (statt L_0) Aequivalente Anilin.

Tabelle II.

Verdrängung
des Anilins ($L_0 = 0.3877$ Mol.) der Salze.

Salz	l_0	L	L_0-L	$\frac{L_0 - L}{l.L_0}$	l	$l_0 - l$	$\frac{l_0 - l}{L.l_0}$	$\frac{L_0 - L}{l_0 - l}$
KBO_2	0.5610	0.3541	0.0336	0.154	0.5582	0.0280	0.141	1.195
K_2SO_4	1.3410	0.1992	0.1885	0.406	1.1953	0.1457	0.545	1.295
$Ba(OH)_2$	0.5507	0.2980	0.0897	0.484	0.4777	0.0730	0.445	1.230
$Sr(OH)_2$	0.1639	0.3590	0.0287	0.526	0.1403	0.0236	0.401	1.220
$Ca(OH)_2$	0.04235	0.3791	0.0088	0.645	0.0352	0.00715	0.446	1.230

Nunmehr sollten o- und p-Toluidin denselben Untersuchungen unterworfen werden. Die Titration durch Bromierung in schwefelsaurer Lösung versagte hier vollständig, da ein allmählicher Farbenübergang von Rosa in Gelb eintrat, unter gleichzeitigem Opalescieren der Lösung. Zurücktitrieren von im Ueberschuss zugesetztem Brom führte ebensowenig zum Ziel. Es stellte sich auch heraus, dass die Bromierung von der Konzentration der zugesetzten H_2SO_4 abhing. Die Bestimmung als salzsaures Salz hatte sich bereits beim Anilin als aussichtslos erwiesen. Auch die von Böttger (30) ausgearbeitete Methode mittels Elektrometers als Indikator war für die vorliegenden Zwecke zu ungenau, wegen der Hydrolyse, die den Potentialsprung unscharf macht.



Kurvenbild zu Tabelle III.

Ich untersuchte daher an einer Anilinlösung, welche Aenderung der molekularen Leitfähigkeit μ (Ordinaten) eintrat, wenn man zu einer bestimmten Salzsäuremenge (stets 2. 587 10^{-3} Mol. in 810 cc.) allmählich Anilinlösung von bekanntem Gehalt aus einer Bürette zutropfen lässt (cc. Anilinlösung-Abscisse). Diese Aenderung zeigen die folgenden beiden Tabellen an.

Tabelle III.

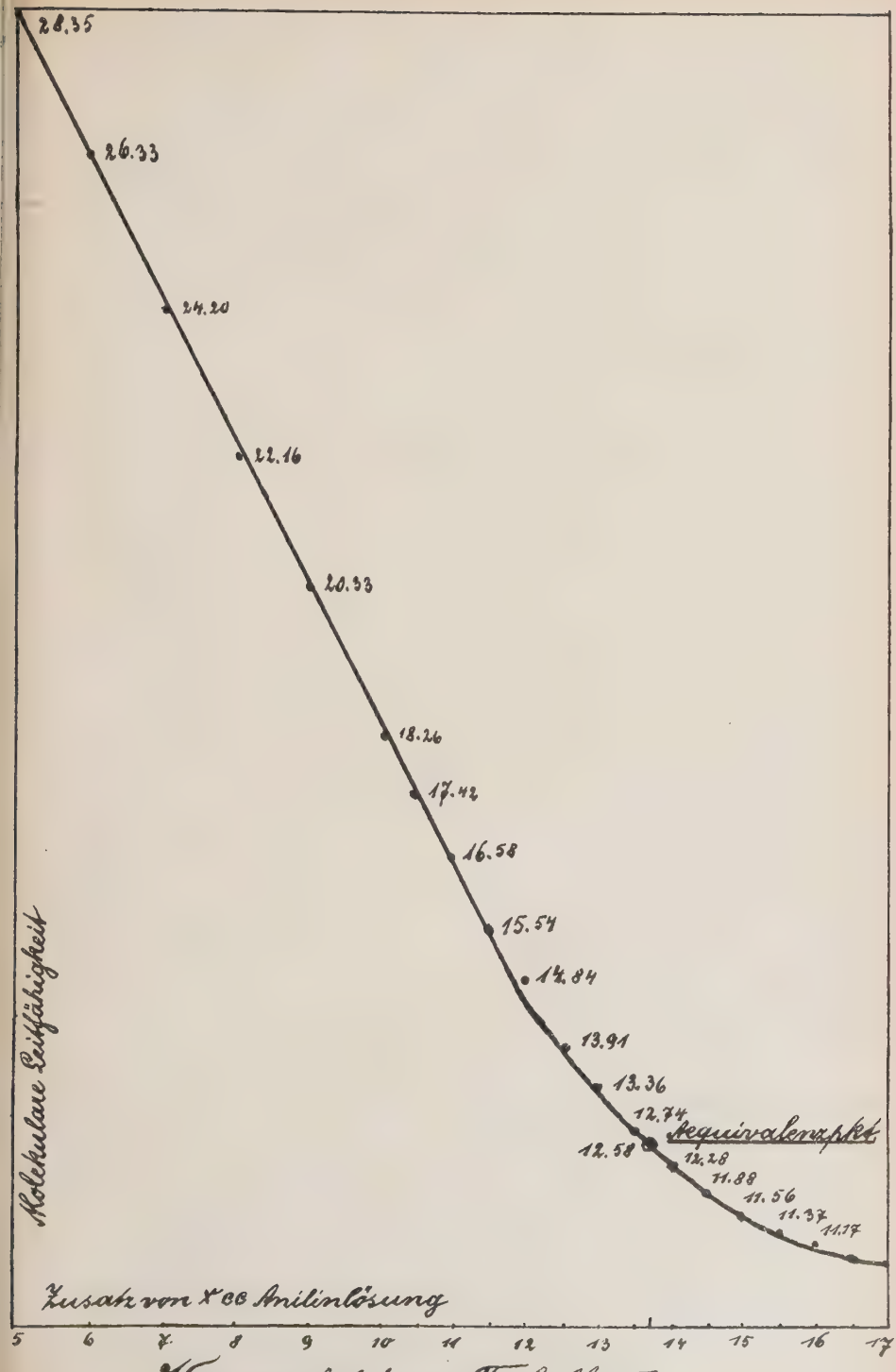
Zusatz von x cc Anilinlösung (3.596 g in 100 cc).	$\frac{a}{b.R} \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$	$\varphi \cdot 10^{-1}$	10μ
$2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol HCl in 810 cc	9326	12320	3131 cc	38.55
1 cc	8399	11050	3135	34.66
2	7467	9828	3139	30.85
3	6448	8487	3142	26.67
4	5230	6887	3176	21.82
5	4454	5862	3150	18.47
5.5	4026	5299	3152	16.70
6.0	3596	4733	3154	14.93
6.5	3228	4249	3156	31.41
! 6.7	3021	3976	3157	12.55!
7.0	2959	3895	3158	12.30
7.5	2789	3671	3160	11.67
8.0	2670	3514	3162	11.11
9	2565	3376	3166	10.69
10	2521	3318	3170	10.52
15.1	2440	3250	3189	10.24
20	2402	3162	3208	10.14
30	2361	3108	3247	10.09
55	2292	3017	3422	10.08
85	2211	2910	3460	10.07
110	2101	2765	3556	10.06

Tabelle IV.

	$\frac{a}{b.R} \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$	$\varphi \cdot 10^{-1}$	$10\,\mu$
$2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol HCl in 810 cc	9362	12320	3131	38.55
1 cc	8872	11680	3135	36.60
2	8325	10960	3139	34.39
3	7775	10000	3142	32.16
4	7318	9632	3146	30.31
5	6863	8998	3150	28.35
6	6344	8350	3154	26.33
7	5822	7663	3158	24.20
8	5324	7008	3162	22.16
9	4880	6423	3166	20.33
10	4378	5762	3170	18.26
10.5	4172	5491	3172	17.42
10.0	3961	5213	3174	16.58
11.5	3720	4896	3176	15.54
12.0	3541	4661	3177	14.84
13.0	3325	4376	3179	13.91
12.5	3191	4200	3181	13.36
13.5	3040	4001	3183	12.74
!13.7	3001	3950	3184	12.58!
14.0	2928	3854	3185	12.28
14.5	2832	3727	3187	11.88
15.0	2755	3626	3189	11.56
15.5	2701	3555	3191	11.37
16.0	2657	3497	3193	11.17
16.5	2614	3434	3195	10.97
17.0	2593	3413	3197	10.91
18	2548	3354	3201	10.73
19	2513	3308	3204	10.60
20	2486	3372	3208	10.50
25	2422	3188	3228	10.27
30	2389	3144	3247	10.21
40	2345	3086	3286	10.14
50	2314	3045	3324	10.12
100	2183	2873	3359	10.11

Zusatz von x cc Anilinlösung (1.754 g in 100 cc).

*) Die durch Unterstreichung und Ausrufungszeichen markierten Ziffern bedeuten jenen Punkt, wo gerade aequivalente Mengen HCl und Anilin (in unserm Falle stets $2.857 \cdot 10^{-3}$ Mol) im Leihfähigkeitsgefäss sich befinden. Dieser Punkt soll künftig als „Aequivalenzpunkt“ bezeichnet werden.



Kurvenbild zu Tabelle IV.

Infolge der Hydrolyse biegen die erhaltenen Kurven vor dem anfangs gradlinigen Abfall noch vor dem Aequivalenzpunkte leicht konvex gegen die X-Axe ab. Die nahe Uebereinstimmung von μ am Aequivalenzpunkte in Tabelle III und IV ($\mu = 12.55$ resp. 12.58) führte zu folgendem Gedanken:

Fügt man zu einer in sämtlichen Fällen gleichen Menge HCl[1]) die aequivalente Menge Anilin, so erhält man nach Verdünnung auf ein stets **bestimmtes** Volumen auch stets **dieselbe** Leitfähigkeit. Die nächste Aufgabe bestand also darin, die molekulare **Leitfähigkeit** festzustellen, die eintrat, wenn ich zu $2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol. HCl gerade $2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol. Anilin zulaufen liess und dann auf **1050 cc.** Gesamtvolumen verdünnte.

Zu diesem Zweck liess ich (Tab. V.) zu $2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol. Hll in 810 cc. Wasser eine stark verdünnte Anilinlösung (1 g. im Liter) zulaufen und zwar bis zu dem berechneten aequivalenten Zusatz von 240.8 cc. ($= 2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol. Anilin). Man erhielt die molekulare Leitfähigkeit $\mu^{2})_{240 \cdot 8} = 12.84 \cdot 10^{-1}$

bei einem Gesamtvolum von 1050. 8 cc.

Dieser Versuch wurde mit stärkeren Anilinlösungen (20 g. im Liter in Tab. VI und 30 g. im Liter in Tab. VII) wiederholt. Hierbei war der Aequivalenzpunkt bereits erreicht bei einem Volum von 810 cc. HCl + 12.04 cc. Anilinlösung resp. 810 cc. HCl + 8.07 cc. Anilinlösung. Daher musste man erst die entsprechende Menge Wasser zusetzen, um die molekulare Leitfähigkeit bei dem Gesamtvolum 1050 cc. zu messen.

Wie aus Tabelle V—VII hervorgeht, tritt in der Tat stets dieselbe molekulare Leitfähigkeit von $12.84 \cdot 10^{-1}$ ein, wenn je $2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol. HCl und Anilin sich im Leitfähigkeitsgefäss befinden.

---

[1]) Diese bestimmte Menge HCl + aequivalente Menge Anilin war in sämtlichen Versuchen je $2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol.

[2]) Der Index von μ soll stets andeuten, wieviel cc. der Anilinlösung insgesamt dem Leitfähigkeitsgefäss zugeführt worden sind.

Tabelle V.

1 g Anilin im Liter der Lösung.

		$\frac{a}{b\,R}\ 10^6$	$K \cdot 10^6$	$\varphi \cdot 10^{-1}$	$10\,\mu$
$2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol HCl in 810 cc		9342	12330	3131	38.59
x cc Anilinlösung. Zusatz von insgesamt	50 cc	7453	9833	3324	32.69
	100	5781	7628	3509	26.77
	150	4341	5714	3636	20.72
	200	3104	4095	3904	15.99
	! 240.8	2397	3163	4062	12.84!

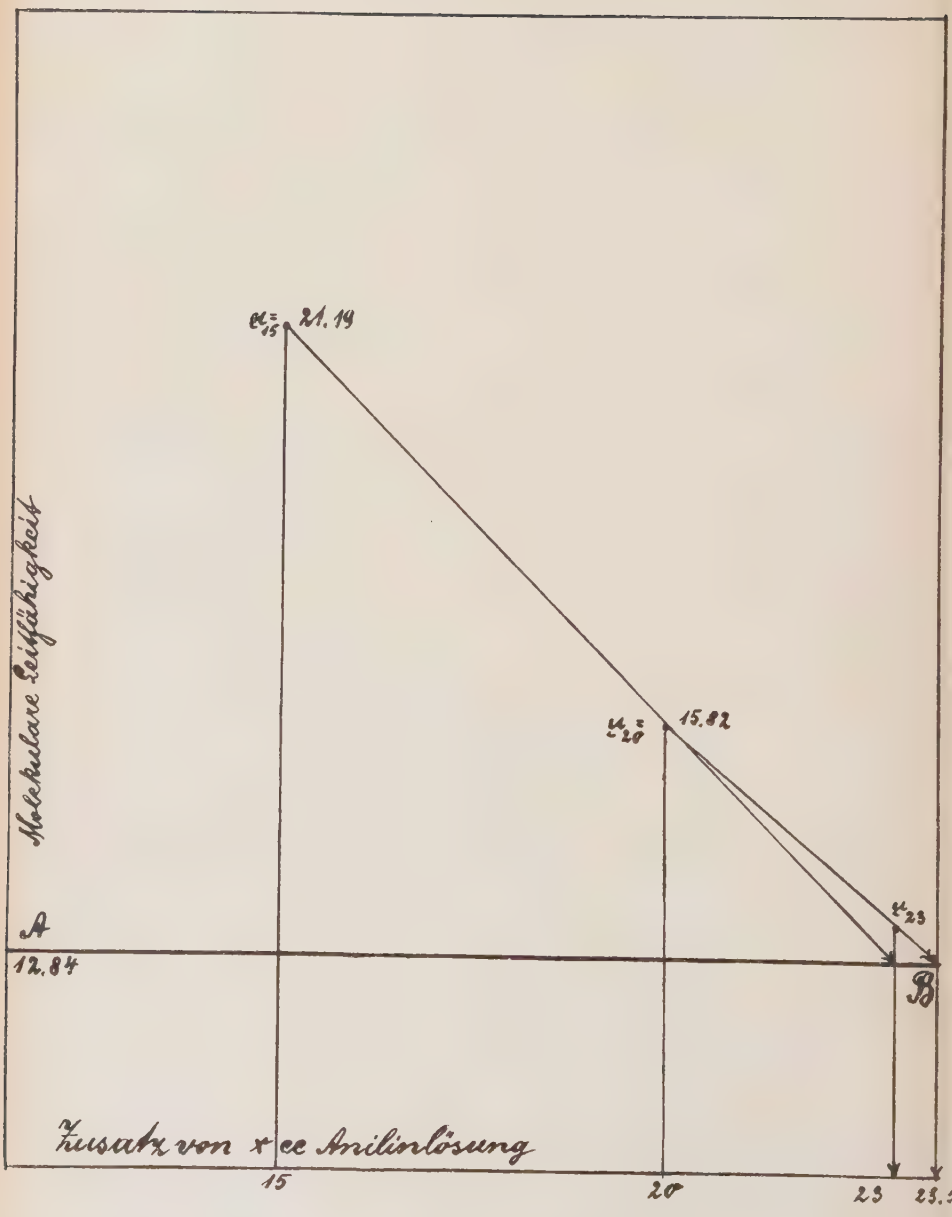
1050.8 cc Gesamtvolum.

Tabelle VI.

20 g Anilin im Liter.

HCl 810 cc		9362	12350	3131	38.68
	5 cc	6476	8544	3150	26.92
	10	3765	4967	3170	15.74
	11	3330	4393	3174	13.94
	12	2980	3932	3177	13.50
cc Wasser	100	2690	3549	3564	12.65
	100	2472	3268	3950	12.86
	28	2401	3168	4059	12.88
	! 12.04	2399	3165	4059	12.84!

1050.04 cc Gesamtvolum.



Zeichnung zu Tabelle VIII.

Tabelle VII.

30 g Anilin im Liter.

		$\frac{a}{b.R} \cdot 10^6$	$K \cdot 10^6$	$\varphi \cdot 10^{-1}$	$10\,\mu$
HCl 810 cc		9345	12330	3131	38.60
Zusatz von x cc Anilin-	5 cc	5117	6751	3150	21.27
	6	4329	5711	3154	18.01
	7	3587	4732	3158	14.60
	7.5	3287	4337	3160	13.70
	8.0	3031	3998	3162	12.64
cc Wasser lösg.	100	2723	3593	3548	12.75
	100	2774	3264	3935	12.84
	32	2414	3185	4059	12.92
	8.03	2407	3176	4059	12.89
	18.07	2399	3165	4059	12.84!

1050.07 cc Gesamtvolum.

Tabelle VIII.

Anilinmenge unbekannt.

HCl 810 cc		9361	12350	3131	38.67
Zusatz von x cc Anilinlösung.	5	7888	10410	3150	32.79
	10.1	6407	8453	3170	26.79
	15	5037	6664	3189	21.19
	20	3738	4932	3208	15.82
	23	3114	4108	3220	13 23
	23.8	3030	3998	3222	12.88
216cc Wasser		2453	3236	4057	13.13
	23.8	2415	3186	4058	12.93
	124.0	2397	3163	4059	12.84!

1050.0 cc Gesamtvolum.

Auf das Ziel $\mu = 12.84$ bei 1050 cc. Gesamtvolum muss man nun auch bei einer Anilinlösung von unbekanntem Gehalt hinsteuern. Wie ist es aber möglich, diesen Punkt ohne grosse Mühe sicher zu treffen? Ein praktischer Fall in Tab. VIII (siehe auch die dazugehörige Zeichnung) soll dies erläutern:

Die Leitfähigkeit μ der Salzsäure in 810 cc. betrug 38.67. Nach Zusatz von insgesamt 10.1 resp. 15 cc. Anilinlösung sank sie auf die Werte 26.79 resp. 21.19. Letztere wurden als Ordinaten in ein Koordinatensystem eingetragen, die dazugehörigen cc Anilinlösung aber als Abscissen. Im Abstande 12.84 ist zur X-Axe eine Parallele AB gezogen. Die Verbindung der Punkte μ_{15} und μ_{20} wies auf einen weiteren Zusatz von 3 cc. Anilinlösung; denn laut Zeichnung sollte bei einem Gesamtzusatz von 23 cc. die Leitfähigkeit 12.84 erreicht sein, wenn die Kurve genau geradlinig abfiel. μ_{23} war aber 13.23, also verlangte die Verbindung des Punktes μ_{20} mit μ_{23} einen weiteren Zusatz von 0.5 cc., man erhielt $\mu_{23.5} = 12.88$.

Durch Zusatz von 216 cc. Wasser wurde eine Verdünnung auf 1049.5 cc. herbeigeführt, wodurch μ auf 13.13 stieg. Man ersieht hieraus, dass selbst eine Unterschreitung des Wertes von 12.84 (natürlich bis zu einem gewissen Grade) eintreten kann, ohne dass die Analyse verdorben ist. Denn erstens erhält man infolge der Hydrolyse höhere Werte von μ als die erwarteten, und zweitens wird durch Wasserzusatz stets eine Erhöhung von μ herbeigeführt. Nun wurden nur noch Zehntel cc. der Lösung zugesetzt. Bei μ_{24} wurde 12.84 erreicht. In 24 cc. der Lösung waren also $2.587 \cdot 10^{-3}$ Mol. Anilin enthalten, d. s. 10.02 g im Liter, während 10.00 g angewandt waren. Ein Kontrollversuch ist jetzt leicht auszuführen. Zur Ausführung dieser Methode ist also erforderlich:

1. eine titrierte Säurelösung

2. die Kenntnis von μ für eine ganz bestimmte Menge Säure + äquivalente Menge der Base bei einer bestimmten Verdünnung. Diese Kenntnis kann man sich in einem einzigen

Versuche verschaffen, indem man die für alle weiteren Versuche anzuwendende konstante Menge Säure + berechnete äquivalente Menge einer verdünnten Lösung der Base vereinigt, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und die Leitfähigkeit misst.

Auf diese Weise war zwar eine Methode gefunden, die für Löslichkeitsbestimmungen organischer Basen in reinem Wasser wohl allgemeiner Anwendung fähig sein dürfte.

Leider versagt auch sie, wenn neben der Base ein leitendes Salz, wie bei den uns hier interessierenden Fällen, anwesend ist. Ich war daher genötigt, diese Versuche aufzugeben und bestimmte noch den

Einfluss der Temperatur auf die Verteilung des Anilins.

Toluol-Anilin-Wasser (75: 25) Vol.%

Temperatur	s	c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
1°	0.8922	20.39	1.660	12.28
25°	0.8927	20.66	1.542	13.40
	0.8929	20.79	1.549	13.40
48°	0.8930	20.85	1.573	13.30

2. Es bleibt uns nur noch übrig, zu erörtern, welche Folgerungen man aus den vorliegenden Ergebnissen ziehen kann.

Bei Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln A und B bei konstanter Temperatur kann man folgende Fälle unterscheiden:

I. Der gelöste Stoff besitzt denselben Molekularzustand im Lösungsmittel A und B, die entsprechenden Konzentrationen seien c_1 und c_2.

1. Wird nur ein Stoff gelöst, so ist der Teilungskoëfficient, d. i. $\frac{c_1}{c_2}$, konstant. (Nernst; vergl. Henrys Absorptionsgesetz).

2. Beim Lösen mehrerer Stoffe verteilt sich jeder zwischen den beiden Lösungsmitteln, als wäre er allein vor-

handen; d. h. $\frac{c_1}{c_2} = k$, $\frac{c_1'}{c_2'} = k'$, $\frac{c_1''}{c_2''} = k''$ u.s.w. Ein jeder Stoff gehorcht ohne Rücksicht auf den andern dem Henryschen Gesetz. (Vergl. Daltons Absorptionsgesetz).

II. Der gelöste Stoff besitzt in beiden Lösungsmitteln verschiedenen Molekularzustand.

Besteht der gelöste Stoff in A respektive B aus n_1 respektive n_2 Molekülen, so gilt $\frac{c_1^{n_1}}{c_2^{n_2}} =$ konstant. (Nernst.)

Daraus folgt, dass, wenn $\frac{c_1}{c_2}$ inkonstant ist, nach II. der Molekularzustand des verteilten Stoffes in A ein anderer sein muss als in B. Für Anilin ist $\frac{c_1}{c_2}$ inkonstant, (siehe Tabelle I.) denn je mehr ich Anilin zu den beiden Lösungsmitteln setze, um so mehr verschiebt sich das Teilungsverhältnis zu gunsten des Toluols. Selbst $\frac{\sqrt{c_1}}{c_2}$ wie $\frac{\sqrt[3]{c_1}}{c_2}$ bleiben inkonstant. Konnte eine etwa vorhandene Hydratbildung die Ursache für die Inkonstanz des Teilungsfaktors sein?

Das Massenwirkungsgesetz gibt die Antwort, dass mit steigender Anilinkonzentration im Wasser auch die Hydratbildung proportional zunimmt, da die aktive Masse des Wassers konstant bleibt. Auch ergab sich, dass bei Variation der Temperatur das Verteilungsverhältnis sich zwischen 1° und 25° nicht wesentlich ändert; bei 48° war es gleich dem bei 25°. Nach Versuchen von Hantzsch am Piperidin ist eine Aenderung des Teilungsfaktors mit der Temperatur auf Rechnung von Hydratbildung zu setzen. Hydrate sind nur bei tieferen Temperaturen existenzfähig und in Toluol wenig löslich. Bei Temperatursteigerung geht die Hydratbildung zurück, und da jetzt mehr einfache Moleküle im Wasser vorhanden sind, wird sich der Teilungsfaktor zu gunsten des Toluols verschieben. Ist die Temperatur so hoch, dass keine Hydrate mehr vorhanden sind, so wird das Teilungsverhältnis mit weiterer Temperatursteigerung konstant.

Diese Anschauungen, auf unseren Fall übertragen, würden ergeben, dass das Anilin zur Hydratbildung wenig befähigt ist, vorausgesetzt, dass die die Hydratbildung begleitende Wärmetönung nicht von Vorgängen im Toluol kompensiert wird. Also müssen wir die Ursache im Toluol suchen.

Es bleibt uns nur die Annahme übrig, dass mit wachsender Konzentration des Anilins sein Molekularzustand im Toluol ein anderer wird. Bei der Annahme, dass im Toluol einfache Moleküle Anilin mit Doppelmolekeln im Gleichgewicht stehen, kann man den Teilungsfaktor Z für die einfachen Moleküle folgendermassen berechnen.

Es sind im Toluol im ganzen

A_T einfache Moleküle gemessen worden, bestehend aus A_1 einfachen und A_T Doppelmolekeln. Letztere sind aber als 2 A_2 einfache Moleküle gemessen worden. Also sind im Toluol

$A_T = A_1 + 2\,A_2$ einfache Moleküle gefunden.

Also

$$1.)\ A_2 = \frac{A_T - A_1}{2}$$

Da $A_2 \rightleftarrows 2\ A_1$, so ergibt das Massenwirkungsgesetz

$$2.)\ k = \frac{A_1^2}{A_2}$$

Im Wasser seien A_W Moleküle Anilin, dann ist

$$3.)\ \frac{A_1}{A_W} = Z$$

da sie ein konstantes Teilungsverhältnis zu den einfachen Molekülen A_1 im Toluol zeigen müssen.

Diese Gleichungen, mit einander kombiniert, geben

$$4k = \frac{(z.A_W)^2}{(A_T - z.A_W)} = K.$$

Setzt man für $z = 5.7$ (durch Probieren gefunden), so erhält man für K

5.1 6.5 5.8 5.2

Dies ist angesichts der Versuchsfehler, die durch die Umrechnung noch bedeutend vergrössert werden, eine wohl

genügende Konstanz, welche die Annahme eines Dissociationsgleichgewichtes von Doppel- und einfachen Molekeln des Anilins im Toluol zu rechtfertigen scheint.

Den gleichen Sinn, wie beim reinen Wasser, zeigen die Verteilungsköfficienten bei den Salzlösungen, nur mit dem Unterschiede, dass infolge der Anilinverdrängung aus der Salzlösung das Teilungsverhältnis sich zu gunsten des Toluols verschoben hat. Auch ist die Reihenfolge des Salzes hinsichtlich der Stärke der aussalzenden Wirkung dieselbe wie in Tabelle II, mit Ausnahme von $Ca(OH)_2$ wegen der kleineren Konzentration.

Aus Tabelle II geht hervor, dass die zurückdrängende Wirkung auf das Anilin mit der Stärke der Basen steigt. Durch Division von $L_0—L$ und $l_0—l$ findet man

$$\frac{L_0—L}{l_0—l} = k = 1.23$$

Dies Resultat heisst:

In gesättigten Anilin-Salzlösungen verläuft bei allen Salzen die Zurückdrängung des Anilins proportional der Zurückdrängung des Salzes.

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse.

1. Durch Verteilungsversuche wurde festgestellt, dass der Teilungsfaktor des Anilins zwischen Toluol und Wasser inkonstant ist. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass Anilin im Toluol neben einfachen auch Doppelmolekel bildet und beide mit einander im Gleichgewicht stehen.

2. Die verdrängende Wirkung, welche anorganische Basen auf das Anilin ausüben, steigt mit der Stärke der Basen (gefunden durch Vergleich der relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigung.)

3. Die Verdrängung des Anilins und die des Salzes laufen einander proportional.

4. Eine quantitative Methode zur Bestimmung organischer Basen in rein wässeriger Lösung mittels Leitfähigkeit.

5. Eine geeignetere Form des Pyknometers durch Abänderung des Ostwaldschen.

6. Eine Filtriermethode, um organisehe Flüssigkeiten von wässerigen Lösungen zu trennen, besonders dann, wenn die spez. Gewichte der beiden zu trennenden Flüssigkeiten wenig verschieden sind.

Litteraturangaben.

1. Nernst, Theoretische Chem. II. Aufl. S. 445.
2. Setschenow, Z. f. phys. Ch. 4, 117 (1889) Mémoir St. Petersb. Akad. 22 (1875), 34 (1886), 35 (1887).
3. Gordon, Z. ph. Ch. 18, 1 (1895).
4. Steiner, Strassb. Dissert. 1893—94.
5. Roth, Z. ph. Ch. 24, 114 (1897)
6. Braun, Z. ph. Ch. 33, 721 (1900).
7. Knopp, Z. ph. Ch. 48, 97 (1904)
8. Geffcken, Z. ph. Ch. 49, 257 (1904).
9. Abegg u. Riesenfeld, Z. ph. Ch. 40, 84 (1902).
10. Fox, Z. ph. Ch. 41, 458 (1902).
11. Mac Lauchlan, Z. ph. Ch. 44, 600 (1903).
12. Bodländer, Z. ph. Ch. 7, 308 u. 358 (1891).
13. Euler, Z. ph. Ch. 31, 360 (1899).
14. Rothmund, Z. ph. Ch. 33, 401 (1900.)
15. Biltz, Z. ph. Ch. 40, 185 (1902) u. 43, 41 (1903).
16. Rothmund u. Wilsmore, Z. ph. Ch. 40, 611 (1902). Z. Elektr. 7, 675 (1901).
17. Hantzsch u. Sebaldt, Z. ph. Ch. 30, 258 (1899). Hantzsch u. Vagt, Z. ph. Ch. 38, 705 (1901)
18. Euler, Z. ph. Ch. 49, 303 (1904).
19. Hoffmann u. Langbeck Z. ph. Ch. 51, 384 (1905).
20. Nernst, Theor. them. II. S. 493.
21. Lewin, Diss. Göttingen 1904.
22. Arrhenius, Z. ph. Ch. 31, 197 (1899).
23. Nernst, Theor. Ch. IV.
24. Lewin, Diss. Göttingen S. 38 u. 39.
25. Morgan u. Kanolt Z. ph. Ch. 48, 365 (1904).
26. Jahn, Z. ph. Ch. 41, 257 (1902)
27. Abegg, Z. anorg. Ch. 39, 332 (1904).
28. Ramsay u. Shields Z. ph. Ch. 12, 471 (1893.)
29. Vaubel Journ. f. prakt. Ch. 67, 476 (1893).
30. Röntgen, Poggend. Annalen 45, 91 (1892).

Lebenslauf.

Ich, Robert Riedel, kath., wurde am 28. März 1880 als Sohn des Kaufmanns Joseph Riedel zu Breslau geboren. Anfangs besuchte ich die Volksschule meiner Vaterstadt, später das Königs-Wilhelm-Gymnasium zu Breslau, das ich Ostern 1900 mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Mit Ausnahme des S.S. 1901, das ich an der Hochschule zu Darmstadt verbrachte, studierte ich an der Univ. Breslau. Hierselbst bestand ich am 9. Mai 1902 das Verbandsexamen und am 14. Juli 1905 das Examen rigorosum.

Ich hörte während dieser Zeit die Vorlesungen folgender Herren:

Abegg, Ahrens, Baumgartner, Frech, Hertz, Hintze, Ladenburg, Meyer, Sachs, Schaefer, Scholz, Staedel, Zeissig.